

TONER AND IMAGE FORMING METHOD

Publication number: JP2000056502

Publication date: 2000-02-25

Inventor: OMURA TAKESHI; OSHIBA TOMOMI

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international: **G03G9/08; G03G15/08; G03G9/08; G03G15/08;** (IPC1-7): G03G9/08; G03G15/08

- european:

Application number: JP19980228040 19980812

Priority number(s): JP19980228040 19980812

Report a data error here

Abstract of **JP2000056502**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner excellent in cleanability and capable of forming images of high image density and resolution and an image forming method. **SOLUTION:** A toner is composed of colored particles, and when the roundness coefficients of the colored particles in a plane projected image obtained by an image analysis device are defined as $(4 \times \pi \times \text{area})/(\text{peripheral length})^2$, (1) the average value of the roundness coefficients of the colored particles is 0.75 to 0.95 and (2) the rate of the colored particles with roundness coefficients of 1.00 to 0.83 is 5 to 20 number % while the rate of the colored particles with roundness coefficients of 0.83 to 0.59 is 40 to 85 number %. An image forming method uses a developer containing the toner.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-56502

(P2000-56502A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
15/08	5 0 7	15/08	5 0 7 L 2 H 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-228040

(22) 出願日 平成10年8月12日 (1998.8.12)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 大柴 知美

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

F ターム (参考) 2H005 AA15 DA07 EA10 FA02

2H077 AD13 AD36 AE06 EA03

(54) 【発明の名称】 トナーおよび画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 クリーニング性に優れ、画像濃度および解像度の高い画像を形成することができるトナーおよび画像形成方法の提供。

【解決手段】 本発明のトナーは、着色粒子から構成され、画像解析装置による着色粒子の平面投影像における円形度係数を「 $(4 \times \pi \times \text{面積}) / (\text{周囲長})^2$ 」と定義するとき、(1) 着色粒子の円形度係数の平均値が0.75~0.95であり、(2) 円形度係数が1.00~0.83である着色粒子の割合が5~20個数%、円形度係数が0.83~0.59である着色粒子の割合が40~85個数%であることを特徴とする。本発明の画像形成方法は、本発明のトナーを含有する現像剤を使用することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色粒子から構成され、画像解析装置による着色粒子の平面投影像における円形度係数を「 $(4 \times \pi \times \text{面積}) / (\text{周囲長})^2$ 」と定義するときに、下記(1)および(2)の条件を満足するトナー。

(1) 着色粒子の円形度係数の平均値が0.75～0.95であること。

(2) 円形度係数が1.00～0.83である着色粒子の割合が5～20個数%、円形度係数が0.83～0.59である着色粒子の割合が40～85個数%であること。

【請求項2】 円形度係数1.00～0.83の着色粒子5～20個数%と、円形度係数0.83～0.71の着色粒子20～50個数%と、円形度係数0.71～0.59の着色粒子15～35個数%と、円形度係数が0.59未満の着色粒子20～50個数%とが含有されていることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 現像剤量規制体の押圧力を利用することによって現像剤搬送担持体上に付着した現像剤を薄層化し、この現像剤の薄層を現像領域に搬送し、交番電界を印加して現像剤を帯電させることにより、感光体上の静電潜像を現像する工程を含む画像形成方法において、この画像形成方法に使用される現像剤が、請求項1または請求項2に記載のトナーを含有してなることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はトナーおよび画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、静電潜像を現像するためのトナーには、画像濃度および解像度が高い画像を得ることができ、画像形成プロセスにおける転写工程の終了後、感光体上に残留しているトナー粒子を容易に除去できること(良好なクリーニング性)が要求されている。

【0003】しかしながら、解像度の高い画像を得るために小粒径のトナー粒子を使用する場合には、感光体上に付着残留している当該トナー粒子をクリーニングブレードによって除去しきれないという問題(クリーニング不良)が発生する。このクリーニング不良は、使用するトナー粒子の形状が球形に近いほど発生しやすい。

【0004】また、クリーニング性の向上を図るために、歪みの大きい非球形のトナー粒子を使用する場合には、当該トナー粒子を含む現像剤は流動性に劣るために、当該トナー粒子が現像剤の搬送担持体へ搬送されにくくなり、この搬送不良によって、形成される画像は、画像濃度の低いものになってしまう。

【0005】一方、解像度および画像濃度の向上等を図るために、トナー粒子の形状係数について規定した技術が紹介されている(特開平5-119524号参照)。

しかしながら、この技術においても、形状係数を算出するための周囲長および面積は、それぞれ平均値として求められたものであり、上記のような問題を解決する手段として十分な技術であるといえない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。本発明の第1の目的は、クリーニング工程を含む画像形成プロセスに使用する場合に、クリーニング不良を発生させないトナーを提供することにある。本発明の第2の目的は、解像度の高い画像を形成することができるトナーを提供することにある。本発明の第3の目的は、画像濃度の高い画像を形成することができるトナーを提供することにある。本発明の第4の目的は、解像度および画像濃度が高く、クリーニング不良等に伴う欠陥のない高画質の画像を形成することができる画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のトナーは、着色粒子から構成され、画像解析装置による着色粒子の平面投影像における円形度係数を「 $(4 \times \pi \times \text{面積}) / (\text{周囲長})^2$ 」と定義するときに、下記(1)および(2)の条件を満足することを特徴とする。

【0008】(1) 着色粒子の円形度係数の平均値が0.75～0.95であること。

(2) 円形度係数が1.00～0.83である着色粒子の割合が5～20個数%、円形度係数が0.83～0.59である着色粒子の割合が40～85個数%であること。

【0009】本発明のトナーは、円形度係数1.00～0.83の着色粒子5～20個数%と、円形度係数0.83～0.71の着色粒子20～50個数%と、円形度係数0.71～0.59の着色粒子15～35個数%と、円形度係数が0.59未満の着色粒子20～50個数%とが含有されていることが好ましい。

【0010】本発明の画像形成方法は、現像剤量規制体の押圧力を利用することによって現像剤搬送担持体上に付着した現像剤を薄層化し、この現像剤の薄層を現像領域に搬送し、交番電界を印加して現像剤を帯電させることにより、感光体上の静電潜像を現像する工程を含む画像形成方法において、この画像形成方法に使用される現像剤が、前記本発明のトナーを含有してなることを特徴とする。

【0011】本発明の画像形成方法においては、現像剤の薄層を感光体に対して非接触となる状態で現像領域に搬送することが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

<トナー>本発明のトナーは着色粒子から構成され、この着色粒子は、結着樹脂と着色剤とを含有してなり、添

加剤（内部添加剤および外部添加剤）が含有されていてもよい。

【0013】（１）結着樹脂：着色粒子を構成する結着樹脂としては特に限定されるものではなく、従来公知の種々の樹脂、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等を使用することができる。結着樹脂を構成する単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン等のスチレン誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル誘導体；エチレン、プロピレン・イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物；ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類；アクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸誘導体；メタクリロニトリル、メタクリルアミド等のメタクリル酸誘導体を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0014】また、結着樹脂を構成する単量体として、イオン性解離基を有するものが併用されていてもよい。ここに「イオン性解離基」としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を例示することができ、「イオン性解離基を有する単量体」としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン

酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。

【0015】さらに、結着樹脂を構成する単量体として、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用することにより、結着樹脂中に架橋構造の導入することもできる。

【0016】示差熱量分析方法で測定される結着樹脂のガラス転移点は20～90℃であることが好ましい。また、高化式フローテスターで測定される結着樹脂の軟化点は80～220℃であることが好ましい。さらに、GPCにより測定される結着樹脂の分子量が、数平均分子量(M_n)で1,000～100,000、重量平均分子量(M_w)で2,000～1,000,000、分子量分布(M_w/M_n)が1.5～100、特に1.8～70であることが好ましい。

【0017】（２）着色剤：着色粒子を構成する着色剤としては特に限定されるものではなく、従来公知の種々の材料、例えばカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を使用することができる。

【0018】ここに、着色剤として使用されるカーボンブラックとしては、例えばチャネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック・ランプブラック等が挙げられる。

【0019】磁性体としては、鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理することにより強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等が挙げられる。

【0020】染料としては、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、またこれらの混合物を用いることもできる。顔料としてはC. I. ピグメントレッド5、同48：1、同53：1、同57：1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. I. ピグメントオレンジ3

1、同43、C. 1. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. 1. ピグメントグリーン7、C. 1. ピグメントブルー15:3、同60等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0021】好ましい着色剤の具体例としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ローズベンガル等を挙げることができる。着色剤の数平均一次粒子径は、その種類によって異なるが、概ね10~200nm程度であることが好ましい。

【0022】結着樹脂中に着色剤を含有させる方法としては、① 乳化重合法で調製された重合体粒子を着色剤の存在下に凝集させる方法、② 結着樹脂を構成する単量体を着色剤の存在下に重合処理する方法を挙げることができ、上記②の方法を採用する場合には、着色剤によりラジカル重合性が阻害されないように、当該着色剤の表面をカップリング剤等によって処理することが好ましい。

【0023】(3) 内部添加剤：任意成分として着色粒子を構成する内部添加剤としては、サリチル酸誘導体、アゾ系金属錯体、ニグロシン系染料、アンモニウム塩系化合物等の荷電制御剤；低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1500~9000）、低分子量ポリエチレン、カルナウバワックス等の定着性改良剤；磁性トナーを得る場合に使用される磁性体粒子などを挙げることができる。ここに、磁性体粒子としては平均一次粒子径が0.1~2.0μmのフェライト、マグネタイト等の粒子を例示することができ、磁性体粒子の添加量は着色粒子中の20~70重量%とされる。

【0024】(4) 外部添加剤：任意成分として着色粒子を構成する外部添加剤としては、従来公知の無機微粒子および有機微粒子を使用することができるが、当該着色粒子に流動性を付与する観点から無機微粒子を使用することが好ましい。

【0025】かかる無機微粒子を構成する化合物としては、各種の種無機酸化物、窒化物、ホウ化物等を挙げることができ、その具体例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等が挙げられる。外部添加剤として使用される無機微粒子の数平均一次粒子径（透過型電子顕微鏡観察によって観察し、画像解析により測定される数

平均一次粒子径）は10~500nmであることが好ましい。

【0026】これらの無機微粒子の表面は、各種のチタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤、シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸金属塩等によって疎水化処理されていることが好ましい。ここに、「チタンカップリング剤」としては、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシセテートチタネート等を使用することができる。また、「シランカップリング剤」としては、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、o-メチルフェニルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、「シリコンオイル」としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル等を使用することができる。また、「脂肪酸」としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキシン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸等の長鎖脂肪酸を使用することができる。また、「脂肪酸金属塩」としては、上記の長鎖脂肪酸と、金属（例えば亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム）との塩を使用することができ、これらのうち、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

【0027】本発明のトナーを構成する着色粒子の粒子径としては、コールターカウンターTA-IIまたはコールターマルチサイザーにより測定される体積平均粒径が2~10μmであることが好ましく、更に好ましくは3.0~9.0μmとされる。着色粒子の粒子径は、製造条件（例えば、樹脂（重合体）の組成、後述する会合型重合法において使用する凝集剤、有機溶剤の量）によって制御することができる。

【0028】(5) トナーの円形度係数：本発明のトナーは、これを構成する着色粒子の円形度係数の平均値およびその分布（分散性）が特定の範囲に調整されている点に特徴を有する。ここに、円形度係数は、画像解析装

置による着色粒子の平面投影像における面積および周囲長の測定値から、下記の数式に従って求めることができ、平面投影像が真円である場合には、円形度係数は1となる。

【0029】

【数1】 $(4 \times \pi \times \text{面積}) / (\text{周囲長})^2$

【0030】本発明のトナーにおいて、円形度係数の平均値は0.75～0.95とされ、好ましくは0.80～0.90とされる。円形度係数の平均値が0.75未満である場合には、流動性の低下による画像濃度の低下を招く。一方、この平均値が0.95を超える場合には、クリーニング性が著しく低下する。

【0031】本発明のトナーにおける円形度係数の分布（分散状態）としては、円形度係数が1.00～0.83である着色粒子の割合が5～20個数%、円形度係数が0.83～0.59である着色粒子の割合が40～85個数%であること必要とされ、この条件を満足することによりはじめて、良好なクリーニング性、形成画像における高い解像度（鮮鋭性）、高い画像濃度を達成することができる。

【0032】また、本発明のトナーにおける円形度係数の分布として、円形度係数が1.00～0.83の着色粒子の割合が5～20個数%、円形度係数が0.83～0.71の着色粒子の割合が20～50個数%、円形度係数が0.71～0.59の着色粒子の割合が15～35個数%、円形度係数が0.59未満の着色粒子の割合が20～50個数%であることが好ましい。

【0033】（6）トナーの製造方法：本発明のトナーを製造する方法としては特に限定されるものではないが、着色剤を含有する重合体粒子を複数個会合させることにより調製することが好ましい。具体的には、着色剤を含有する重合体粒子を乳化剤を用いて水中に分散させた後、得られた分散液に、臨界凝集濃度以上の凝集剤と、水に無限溶解する有機溶媒とを添加して前記重合体粒子を会合させて凝集粒子を形成し、この系を加熱処理することにより調製することができる。そして、この加熱処理条件（温度・時間・攪拌条件等）を調整することにより、着色粒子の円形度係数（円形度係数の平均値および円形度係数の分散状態）を制御することができる。

【0034】ここで、「着色剤を含有する重合体粒子」は、着色剤および必要に応じて添加剤の存在下に単量体を乳化重合することにより得ることができる。乳化重合法により重合体粒子を得る場合において、重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスシアノ吉草酸塩、過酸化水素等の水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。

【0035】また、着色剤を含有する重合体粒子の分散液に添加される「凝集剤」としては、特に限定されるものではないが、金属塩を使用することが好ましい。かか

る金属塩としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等を挙げることができ、これらのうち、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が好ましい。これらの金属塩は単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

10 【0036】凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上とされ、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上とされる。この臨界凝集濃度は、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤の種類によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17、601（1960）」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度変

20 えて添加し、その分散液の ζ （ゼータ）電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0037】着色剤を含有する重合体粒子の分散液に添加される「水に無限溶解する有機溶媒」としては、形成される樹脂（重合体粒子・凝集粒子・着色粒子）を溶解しない溶媒の中から選択される。かかる有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができ、これらのうち、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールを使用することが好ましい。有機溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体粒子の分散液に対して1～300体積%であることが好ましい。

【0038】以上、本発明のトナーの製造方法の好適な一例を示したが、得られる着色粒子の円形度係数（円形度係数の平均値および円形度係数の分散状態）が特定の範囲に制御することができるのであれば、この方法に限定されるものではない。例えば、結着樹脂を形成するための重合法として、懸濁重合法や溶液重合法を採用してもよい。

【0039】ここに、「懸濁重合法」は、重合開始剤が添加された単量体溶液を、分散安定剤が分散または溶解された水中へ添加し、当該単量体溶液を水中に懸濁させた後、加熱して重合反応させるものである。この場合、分散安定剤としてはリン酸三カルシウム、コロイダルシリカ等の無機分散安定剤、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の高分子分散安定剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤が挙げられる。

【0040】また、「溶液重合法」は、単量体および重合開始剤を溶媒へ溶解し、この溶液を加熱して重合反応させるものである。この場合、溶媒としては、単量体および得られる重合体（樹脂）を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、THF等が挙げられる。懸濁重合法および溶液重合法において使用する重合開始剤としては、アゾイソプロチロニリル、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の油溶性ラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【0041】＜現像剤＞本発明のトナーは、① 磁性体を含む磁性トナーとして単独で使用する、② 磁性体を含む非磁性トナーとして単独で使用する、③ キャリアと混合して二成分現像剤として使用することの何れであってもよいが、上記③の使用態様が好ましい。

【0042】本発明のトナーに混合されるキャリアとしては、① 鉄、フェライト等の磁性材料粒子のみで構成されるキャリア、② 芯材粒子の表面が樹脂により被覆されてなる樹脂被覆キャリアの何れであってもよいが、耐久性等の観点から上記②の樹脂被覆キャリアを使用することが好ましい。キャリアの粒子径としては、体積平均粒径で10～100μm、好ましくは20～80μmである。キャリアが有する磁化特性としては、飽和磁化で30～80emu/gであることが好ましい。

【0043】樹脂被覆キャリアを構成する芯材粒子としては、鉄粉、マグネタイト、各種フェライト等を挙げることができ、これらのうち、マグネタイトおよびフェライトが好ましい。ここに、フェライトとしては、銅、亜鉛、ニッケル、マンガン等の重金属を含むフェライト、アルカリ金属（例えばLi、Na）および／またはアルカリ土類金属（例えばMg、Ca、Sr、Ba）を含む軽金属フェライトを使用することが好ましく、当該軽金属フェライトを使用することが特に好ましい。軽金属フェライトは、下記式（1）または式（2）で表される組成を有するものである。

【0044】

【化1】式（1）： $(M_2O)_x (Fe_2O_3)_{1-x}$

式（2）： $(MO)_x (Fe_2O_3)_{1-x}$

【0045】上記式（1）～（2）中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。また、 M_2O および／または Fe_2O_3 の一部をアルカリ土類金属酸化物で置換したものであってもよい。また、xとしては30モル％以下、好ましくは18モル％以下であり、さらに置換されるアルカリ土類金属および／またはアルカリ金属酸化物は1～10モル％が好ましく、更に好ましくは3～15モル％である。この軽金属フェライトおよびマグネタイトが好ましい理由としては単に近年で盛んとなっており廃棄物の汚染問題のみではなく、これらに加えて

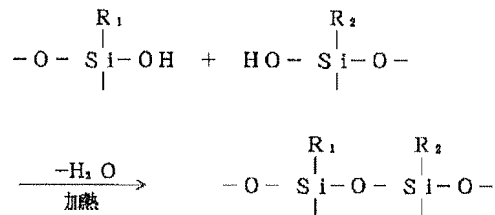
キャリア自体を軽量化することができ、トナーに対するストレスを軽減することができる利点を有しているからである。

【0046】樹脂被覆キャリアを構成する樹脂としては特に限定されるものではなく、例えばシリコン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、フッ化ビニリデン系樹脂、フッ化ビニリデン系以外のフッ素系樹脂を挙げることができる。

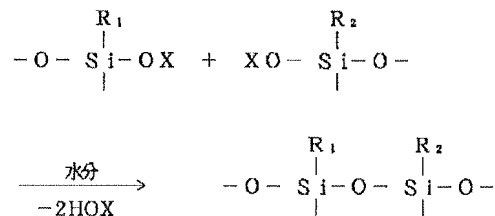
【0047】ここに、「シリコン樹脂」としては、特に限定されないが、加熱脱水縮合反応、室温湿気硬化反応等で硬化する縮合反応型シリコン樹脂が好ましく用いられる。更に、例えば下記aまたはbで示すような反応により硬化する縮合反応型シリコン樹脂を特に好ましく用いることができる。

【0048】

【化2】
a 加熱脱水縮合反応



b 室温湿気硬化反応



【0049】上記反応式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれアルキル基等の置換基を表し、OXは、アルコキシ基、ケトキシ基、アセトキシ基、アミノキシ基等の基を表す。この中でも、置換基がメチル基であるものは被覆層が緻密になり、耐久性の良好なキャリアとすることができる。

【0050】本発明で好ましく用いられるシリコン樹脂として、例えば「SR-2411」（トーレスリコン社製）、「SR-2410」（トーレスリコン社製）、「KR-255」（信越化学社製）、「KR-271」（信越化学社製）などがある。

【0051】また、「スチレン-アクリル樹脂」としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、

チレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンのようなスチレンまたはスチレン誘導体と、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エステル誘導体等との共重合体を挙げる事ができる。この共重合体におけるスチレン（誘導体）の含有割合は、耐久性の向上を図る観点から20~90重量%であることが好ましい。

【0052】また、「フッ化ビニリデン系樹脂」としては、フッ化ビニリデンと、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、モノクロロトリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等と共重合成分との共重合体が好ましく、フッ化ビニリデンが共重合体中に20重量%以上含有されていることが特に好ましい。フッ化ビニリデン系樹脂を得るための共重合体成分としては、前述の含ハロゲン系単量体以外に、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの様なスチレンまたはスチレン誘導体と、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エステル誘導体等との共重合

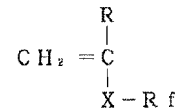
体も挙げる事ができる。

【0053】また、「フッ化ビニリデン系以外のフッ素系樹脂」としては、下記一般式(1)で表される化合物から得られる樹脂等を挙げる事ができる。

【0054】

【化3】

一般式(1)



〔式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、

Xは酸素原子、COO基またはCO基を表し、

Rfはフルオロアルキル基を表す。〕

【0055】芯材粒子に対して樹脂を被覆する方法としては、① 樹脂溶液を芯材粒子に噴霧して乾燥する方法、② 芯材粒子に被覆樹脂粒子を静電的に付着させた後に機械的エネルギーを付与して被覆する方法、③ 芯材粒子に被覆樹脂粒子を静電的に付着した後に当該樹脂の溶融温度以上に加熱し溶融被覆する方法、④ 樹脂溶液中に芯材粒子を浸漬する方法、⑤ 硬化剤を含有した樹脂を被覆した後に加熱して硬化させる方法など種々の方法を使用することができる。樹脂の被覆量としては、芯材粒子の表面を均一に被覆するに足りる量であればよく、具体的には、芯材粒子に対して0.1~5.0重量%とされ、好ましくは0.5~3.0重量%である。この被覆量が過少である場合にはその効果を発揮することができず、被覆量が過大である場合には、被覆樹脂が遊離し、画像欠陥を発生することがある。

【0056】＜画像形成方法＞本発明のトナーは、接触現像方法（現像剤搬送担持体上に形成された現像剤層と感光体とが接触する方法）に適用してもよく、非接触現像方法（前記現像剤層と感光体とが接触しない方法）に適用してもよいが、本発明のトナーは、帯電立ち上がり性に優れていることから、非接触現像方法に適用することが好ましい。すなわち、非接触現像方法では現像電界の変化が大きいことから、微小な帯電の変化が大きく現像性に作用する。このため、トナーの帯電量の変化に対して大きな変動をしてしまう。しかし、本発明のトナーは形状が制御されて帯電立ち上がり性に優れていることから、帯電の変化が少なく、安定した帯電量を確保することができ、従って、非接触現像方法でも安定した画像を長期にわたって形成することができる。

【0057】以下、非接触現像方法の一例を図面を用いて説明する。図1は、本発明の画像形成方法に好適に使用できる非接触現像方法の現像部の概略図であり、1は感光体、2は現像剤搬送担持体、3は本発明のトナーを含有する二成分現像剤、4は現像剤量規制体、5は現像領域、6は現像剤層（薄層）、7は交番電界を形成する

ための電源である。

【0058】現像剤搬送担持体2は、現像スリーブ2Aと磁石2Bとを備えた現像器であり、現像剤搬送担持体2の表面は、アルミニウム、酸化処理されたアルミニウム、ステンレスなどから構成されている。現像剤搬送担持体2の直径は10～40mmであることが好ましい。この直径が過小である場合には、トナーに対して帯電付与を行うために十分な接触を確保することが困難となり、直径が過大である場合には、トナーに対する遠心力が大きくなり、トナーの飛散の問題を発生する。

【0059】二成分現像剤3は、磁石2Bを内部に有する現像剤搬送担持体2上において、磁気力により担持され、現像スリーブ2Aの移動により現像領域5に搬送される。現像領域5に搬送された現像剤層6（薄層）は、現像剤量規制体4の押圧力により、感光体1と接触することがないようにその厚さが規制されている。現像領域5における現像剤層6の厚さは、20～500 μ mであることが好ましい。

【0060】現像剤量規制体4の押圧力としては、1～15gf/mmであることが好ましく、更に好ましくは3～10gf/mmである。この押圧力が過小である場合には規制力が不足するために搬送が不安定になりやすく、一方、押圧力が過大である場合には現像剤に対するストレスが大きくなるため、現像剤の耐久性が低下しやすい。なお、現像剤量規制体として、ウレタンブレードやリン青銅板等を採用することもできる。

【0061】一方、現像領域5の最小間隙(D₅)は、当該現像領域5に搬送された現像剤層6の厚さ（好ましくは20～500 μ m）より大きく、例えば100～1000 μ m程度である。交番電界を形成するための電源7は、周波数1～10kHz、電圧1～3kV_{pp}の交流が好ましい。電源7には必要に応じて直流を交流に直列に加えた構成であってもよい。直流電圧としては300～800Vが好ましい。なお、現像バイアスを付加する場合、直流成分のみを付加する方式、交流バイアスを印加する方式のいずれであってもよい。

【0062】本発明のトナーが適用されるカラー画像形成方法は、①感光体上へ単色の画像を形成しつつ逐次画像支持体へ転写する逐次転写方法、②感光体上に複数回単色画像を現像しカラー画像を形成した後に一括して画像支持体へ転写する一括転写方法のいずれであってもよいが、転写時の色ずれを解消する観点から上記②の方法が好ましい。

【0063】本発明のトナーを接触現像方法に適用する場合において、本発明のトナーを含有する現像剤層の厚さ（現像領域における厚さ）は0.1～8mmであることが好ましく、更に好ましくは0.4～5mmである。また、感光体と現像剤搬送担持体との間隙は0.15～7mmであることが好ましく、更に好ましくは0.2～4mmである。

【0064】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、着色粒子の円形度係数の値は、下記の走査型顕微鏡および画像解析装置を使用して求めた。

【0065】（1）走査型電子顕微鏡「T-330」

（日本電子製、加速電圧：20kV、SPOT SIZE：15時設定、ガンマ強調モード）

（2）画像解析装置「SIA」（日本電子製、サンプリング数：2000）

【0066】＜キャリア製造例＞スチレン／メチルメタクリレート＝6／4（モル比）の共重合体微粒子40gと、Cu-Znフェライト粒子〔比重＝5.0、重量平均粒径＝50 μ m、1000（Oe）の外部磁場を印加したときの飽和磁化が25emu/g〕1960gとを高速攪拌型混合機に投入し、品温30℃で15分間混合した後、品温を105℃に設定し、機械的衝撃力を30分間繰り返し付与し、冷却することにより、樹脂被覆キャリアを作製した。

【0067】＜重合体粒子の分散液の調製例＞アルミニウムカップリング剤「プレナクトA1-M」（味の素社製）で処理したカーボンブラック「モーガルL」（キャボット社製）10.67gを、ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液（ドデシル硫酸ナトリウム4.92g、純水120ml）に添加し、この系を攪拌しながら超音波を付与することにより、カーボンブラック分散液を調製した。他方、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝3200）を水中に添加し、この系を加熱して界面活性剤によって乳化させることにより、低分子量ポリプロピレン乳化分散液（固形分濃度＝20重量%）を調製した。上記のカーボンブラック分散液に、低分子量ポリプロピレン乳化分散液43gと、スチレン98.1gと、n-ブチルアクリレート18.4gと、メタクリル酸6.1gと、t-ドデシルメルカプタン3.3gと、脱気処理された純水850mlとを添加し、この系を、窒素気流下攪拌を行いながら70℃まで昇温した。次いで、過硫酸カリウム4.1gを純水に溶解して得られたラジカル重合開始剤の水溶液200mlを添加し、70℃で6時間反応させることにより、カーボンブラックを含有する重合体粒子の分散液を得た。以下、この分散液を「重合体粒子分散液（i）」とする。

【0068】＜実施例1＞分散液（i）600mlに、2.7モル%の塩化カリウム（凝集剤）の水溶液160mlと、イソプロピルアルコール（水に無限溶解する溶媒）94mlと、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド平均重合度＝10）5.4gを純水40mlに溶解してなる水溶液とを添加した。次いで、この系を、70℃で3時間、85℃で4時間加熱処理（重合体粒子の会合処理）を行った。その後、生成液（会合粒子の分散液）から固形分を濾別し、

これを水洗・乾燥し、得られた粉体に疎水性シリカ微粒子（外部添加剤：一次数平均粒子径＝12nm）を1重量%の割合で添加することにより、着色粒子からなるトナー（以下、これを「トナー（A）」とする。）を得た。このトナー（A）について、円形度係数の平均値および円形度係数の分布を表1に示す。

【0069】＜実施例2＞分散液（i）600mlに、2.7モル%の塩化カリウム（凝集剤）の水溶液160mlと、イソプロピルアルコール（水に無限溶解する溶媒）94mlと、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド平均重合度＝10）5.4gを純水40mlに溶解してなる水溶液とを添加した。次いで、この系を、70℃で3時間、90℃で4時間加熱処理（重合体粒子の会合処理）を行った。その後、生成液（会合粒子の分散液）から固形分を濾別し、これを水洗・乾燥し、得られた粉体に疎水性シリカ微粒子（外部添加剤：一次数平均粒子径＝12nm）を1重量%の割合で添加することにより、着色粒子からなるトナー（以下、これを「トナー（B）」とする。）を得た。このトナー（B）について、円形度係数の平均値および円形度係数の分布を表1に示す。

【0070】＜比較例1＞分散液（i）600mlに、2.7モル%の塩化カリウム（凝集剤）の水溶液160mlと、イソプロピルアルコール（水に無限溶解する溶媒）94mlと、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド平均重合度＝10）5.4gを純水40mlに溶解してなる水溶液とを添加した。次いで、この系を、実施例1よりも大きな攪拌強度条件下に、70℃で3時間加熱処理を行った。その後、生成液から固形分を濾別し、これを水洗・乾燥し、得られた粉体に疎水性シリカ微粒子（外部添加剤：一次数平均粒子径＝12nm）を1重量%の割合で添加することにより、着色粒子からなるトナー（以下、これを「比較トナー（c）」とする。）を得た。この比較トナー（c）について、円形度係数の平均値および円形度係数の分布を表1に示す。

【0071】＜比較例2＞スチレン-アクリル樹脂（結着樹脂）100部と、カーボンブラック「モーガール」（キャボット社製）10部と、低分子量ポリプロピレン（定着性改良剤）5部とからなるトナー原料をヘンシェルミキサにて混合し、二軸混練押出機（設定温度100℃）にて混練し、ハンマーミルにて粗粉碎し、ジェット式粉碎機にて粉碎し、風力分級機により分級し、得られ

た粉体に疎水性シリカ微粒子（外部添加剤：一次数平均粒子径＝12nm）を1重量%の割合で添加することにより、着色粒子からなるトナー（以下、これを「比較トナー（d）」とする。）を得た。この比較トナー（d）について、円形度係数の平均値および円形度係数の分布を表1に示す。

【0072】＜現像剤の製造＞本発明のトナー（A）～（B）および比較トナー（c）～（d）の各々35gと、キャリア製造例で得られた樹脂被覆キャリア465gとをV型混合器により混合することにより、二成分系の現像剤を得た。

【0073】＜画像評価＞上記のようにして得られた現像剤の各々について、市販のカラーレーザプリンタにより60,000枚にわたる画像形成を行い、下記の項目について評価した。結果を併せて表1に示す。

【0074】（1）クリーニング性（すり抜け発生プリント数）：給紙方向に対し垂直なライン画像（ラインの太さ約0.8mm）を形成し、給紙方向に対し後端側に画像の尾引きが発生したプリント数で評価した。クリーニング条件としては、下記のとおりである。

【0075】（クリーニング条件）ウレタンゴム材質のクリーニングブレード（厚さ2.0mm、自由長8mm）で感光体に対しカウンタ方向の角度で当接させた（当接荷重18g/cm）。

【0076】（2）ライン画像エッジの鮮鋭性（文字チリ）：給紙方向に対し垂直なライン画像（ラインの太さ約0.8mm）を形成し、5,000枚目および40,000枚目に形成された画像を光学顕微鏡にて200倍に拡大し、ライン画像エッジの状態を以て観察し、下記の基準で評価した。

「◎」：ラインエッジにトナーのチリがなく、シャープなエッジを形成

「○」：ラインエッジに若干トナーチリがあり、エッジにシャープさが欠ける。

「×」：ラインエッジのトナーチリが多く、エッジのギザつきが激しい。

【0077】（3）画像濃度：20mm×20mmのソリッド画像を形成し、1枚目および2,000枚目に形成された画像について、サクラデンシトメーター（コニカ（株）製）を用いて白地原稿に対する相対濃度を測定した。この濃度が1.4以上であれば良好である。

【0078】

【表1】

		現像剤を構成するトナー	円形度係数の平均値(ー)	円形度係数の割合(個数%)				クリーニング性(枚)	ライン画像エッジの鮮鋭性		画像濃度	
				1.00 ～0.83	0.83 ～0.71	0.71 ～0.59	0.59 未満		5千枚	4万枚	1枚	2,000枚
実施例	1	(A)	0.81	15.6	28.5	17.9	38.0	発生せず	◎	◎	1.45	1.42
	2	(B)	0.90	6.3	39.5	30.6	29.3	発生せず	◎	◎	1.44	1.43
比較例	1	比較(c)	0.96	22.0	78.0	0	0	10,000	○	×	1.41	1.29
	2	比較(d)	0.71	0	24.9	31.0	44.1	40,000	○	×	1.40	1.18

【0079】

【発明の効果】本発明のトナーは、形状の分布に優れ、混合攪拌を受けることによっても形状が変化しない。本発明のトナーによれば、解像度および画像濃度が高い良好な画像を形成することができ、しかも、クリーニング工程を含む画像形成プロセスに使用する場合に、クリーニング不良を発生させることはない。本発明の画像形成方法によれば、解像度および画像濃度の高く、クリーニング不良等に伴う欠陥のない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができる。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】非接触現像方法の現像部の概略図である。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 現像剤搬送担持体
- 3 二成分現像剤
- 4 現像剤量規制体
- 5 現像領域
- 6 現像剤層
- 7 電源

【図1】

